



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 12 417 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 23 F 11/06**  
C 23 F 11/10  
C 23 F 11/18

②① Aktenzeichen: P 43 12 417.8  
②② Anmeldetag: 16. 4. 93  
④③ Offenlegungstag: 20. 10. 94

DE 43 12 417 A 1

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Preibsch, Wolfgang, Dr., 52399 Merzenich, DE

⑤④ Verfahren zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von nichtrostendem Stahl

⑤⑦ Chromfreies Verfahren zur Erzeugung einer farbigen korrosionsschützenden Schicht auf nichtrostendem Stahl, der einen Molybdängehalt von weniger als 1 Gew.-% aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß man die Stahloberflächen mit einer wäßrigen alkalischen Lösung bei Temperaturen zwischen 50°C und 240°C behandelt, die mindestens einen Komplexbildner und mindestens ein Oxidationsmittel in vollentsalztem Wasser enthält und einen pH-Wert zwischen 12 und 14 aufweist.

DE 43 12 417 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 94 408 042/241

7/36

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein chemisches Verfahren zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von nichtrostendem Stahl.

Als nichtrostend bzw. rostfrei werden im allgemeinen Sprachgebrauch Stähle bezeichnet, bei denen unter üblichen Umweltbedingungen wie Luftsauerstoff, Feuchtigkeit und in wässrigen Lösungen die Rostbildung verhindert wird. Härteren Korrosionsbedingungen wie beispielsweise Säuren und Salzlösungen widerstehen die meist höherlegierten sogenannten korrosionsbeständigen oder säurebeständigen Stähle. Zusammenfassend werden diese Stähle als Edelmehle bezeichnet. In Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 22, S. 106—112 und in der Deutschen Industrienorm DIN 17440, Juli 1985, ist eine Auflistung der technisch wichtigsten Edelmehle mit ihren Werkstoffnummern, Bezeichnungen und Legierungskomponenten sowie mechanischen und chemischen Eigenschaften enthalten.

Der höhere Anteil an Legierungsbestandteilen, insbesondere Zusatz von Molybdän, führt zu einem höheren Preis des korrosionsbeständigen gegenüber dem nichtrostenden Stahl. Für die Handhabung korrosiver Medien wie beispielsweise Säuren ist es jedoch notwendig, hochlegierte Stähle einzusetzen. Als Alternative hierzu käme eine chemische Oberflächenbehandlung in Frage, die niedriglegierten Stählen wie beispielsweise V2A-Stahl (Werkstoffnummer 1.4301) eine Korrosionsbeständigkeit verleiht, wie sie für hochlegierte Stähle wie beispielsweise V4A (Werkstoffnummer 1.4571) charakteristisch ist. Als niedriglegiert im Sinne der Erfindung werden Stähle nach DIN 17440 bezeichnet, die weniger als 1 Gew.-% Molybdän enthalten. Als hochlegiert werden Stähle nach DIN 17440 bezeichnet, die mindestens 1 Gew.-% Molybdän enthalten.

Eine chemische Oberflächenbehandlung von Edelmehlen zur Erhöhung des Korrosionswiderstandes ist in der Technik jedoch nicht üblich, vielmehr trägt man den Korrosionsschutz-Anforderungen durch Wahl einer geeigneten Legierung Rechnung. Demgegenüber ist die Konversionsbehandlung von Edelmehlflächen mit Oxalsäure bekannt, um eine bei spanlosen Umformprozessen als Schmierfilm wirkende Oxalatschicht abzuschneiden. Diese Behandlung hat nicht den Effekt, die Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen. Durch eine Färbung mit anschließender Härtung wird neben dem erwünschten Farbeffekt auch eine Erhöhung des Korrosionswiderstandes erzielt ("Nichtrostende Stähle", Herausgeber: Edelmehl-Vereinigung mit Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahl Eisen, 2. Auflage 1989, S. 227). Hierzu wird der Gegenstand zuerst in eine stark schwefelsäure Lösung von Chrom(III)oxid bei 65 bis 95°C getaucht und anschließend in einem Chromsäure- und Phosphorsäure-haltigen Bad kathodisch geschaltet.

Auch durch Glühen an der Luft entstehen auf nichtrostenden Stählen Anlauffarben, deren Farbskala von der jeweiligen Glühtemperatur und deren Intensität sowie von der Glühdauer abhängig ist. Sie treten bei Temperaturen ab etwa 250°C auf. Dabei beginnt die Färbung mit einem Gelbton. Bei Temperatursteigerung tritt eine Gelb-Braunfärbung ein. Weitere Temperaturerhöhungen rufen blaue, rote und violette Tönungen hervor. Die in dieser Form vorgenommene Oxidation der Oberfläche setzt jedoch die Korrosionsbeständigkeit des Stahls stark herab. Derartig gefärbte Erzeugnisse können deshalb weder an der Außenatmosphäre noch bei Beaufschlagung durch aggressive Medien eingesetzt werden ("Nichtrostende Stähle", loc. cit. S. 226).

Weiterhin ist eine passivierende Nachbehandlung gebeizter nichtrostender Stähle bekannt ("Nichtrostende Stähle", loc. cit. S. 204). Beim Beizen wird die Oberfläche der nichtrostenden Stähle aktiviert, und es tritt ein Angriff auf die unter dem Zunder liegende Materialoberfläche ein. Nach dem Beizen erfolgt die Ausbildung der Passivschicht (adhäsiv an die Oberfläche angelagerter Sauerstoff), durch die der Werkstoff seine Korrosionsbeständigkeit erhält. Dieser Vorgang vollzieht sich auch unter der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft. Bei verstärktem Sauerstoffangebot durch eine oxidierend wirkende Säure erfolgt die Ausbildung der Passivschicht schneller und dichter. Aus diesem Grund ist es im allgemeinen üblich, Erzeugnisse aus nichtrostenden Stählen nach einer Beizbehandlung zum Passivieren in eine ca. 20%ige Salpetersäurelösung bei Raumtemperatur zu tauchen und anschließend mit Wasser zu spülen.

Zur Passivierung von Normalstahl, insbesondere von Wärmetauscher-Einbauten, ist die Behandlung mit warmen, alkalischen, Komplexbildner-haltigen Lösungen bekannt. Beispielsweise beschreibt die DE-B-15 21 732 ein Verfahren zum Reinigen und Passivieren von Wärmetauschern, bei dem nach Entfernung von Kesselstein- und Kupferablagerungen der blanke Stahl bei einer Temperatur zwischen 37,5 und 90,5°C und einem alkalischen pH-Wert, vorzugsweise zwischen 7,5 und 10, mit einer Lösung eines Komplexbildners, beispielsweise eines EDTA-Salzes, unter oxidierenden Bedingungen (Luftsauerstoff) behandelt wird. Einen ähnlichen Prozeß beschreibt die DD-A3-2 44 270, wo die Passivierung der gereinigten Wärmetauscher-Oberfläche durch Behandeln mit einer alkalischen oxidierenden Komplexbildnerlösung erfolgt. Weitere ähnliche Verfahren für den gleichen Zweck werden in der DE-A-15 46 116 angegeben. Aufgrund mechanistischer Untersuchungen (W.W. Frenier und W.C. Kennedy: "Passivation of Steel in Ammonium Ethylenediaminetetraacetic Acid Solutions", Corrosion 42 (1986), 613—622) wird die Verwendung starker Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid oder Luft/Natriumnitrit empfohlen. In allen diesen Fällen dürfte die Ausbildung einer Passivschicht auf die Erzeugung von Eisenoxiden zurückzuführen sein.

Verwandt hiermit sind die als "Brünierung" bezeichneten Verfahren zur Braun- und Schwarzfärbung von Stahl (vergl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 16, 4. Auflage 1978, S. 549). Sie basieren im wesentlichen auf der Behandlung der Stahlteile in stark alkalischen und oxidierenden Lösungen bei Temperaturen von etwa 150°C, wobei bis zu 2 µm dicke Schichten aus hauptsächlich Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> erzeugt werden. Die gleiche Referenz erwähnt die Schwärzung von Edelmehl durch Behandlung mit einer Lösung von Natriumdichromat in Schwefelsäure.

Unter bestimmten Bedingungen können beim maschinellen Geschirrspülen als störend empfundene farbige Beläge auf Maschineneinbauten und Spülgut aus Edelmehl auftreten. Analytische Untersuchungen hierzu (J. Küpper, B. Egert und H.-J. Grabke, "Entstehung und Aufbau farbiger Schichten auf rostfreiem Stahl: II. Verfär-

bungen unter den Bedingungen einer Geschirrspülmaschine", Werkstoffe und Korrosion 34 (1983), 84—88) machen es wahrscheinlich, daß die optisch störenden Farbeffekte in diesem speziellen Fall auf dünne Schichten aus Titanoxiden zurückzuführen sind. Für ihre Bildung wird angenommen, daß unter den oxidierenden Bedingungen eines Nachspülganges und insbesondere in Gegenwart von Zitronensäure alle Legierungsbestandteile außer Titan aus der Edelstahloberfläche herausgelöst werden. Laut DIN 17440, S. 8, soll der untersuchte Werkstoff Nr. 1.4301 zwar kein Titan enthalten, gemäß den Ergebnissen von Küpper et. al., loc. cit. S. 85, werden jedoch etwa 0,03% Ti gefunden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch eine chromfreie chemische Oberflächenbehandlung von niedriglegierten nichtrostenden Stählen die Korrosionsbeständigkeit hochlegierter Stähle zu erreichen.

Die Erfindung betrifft demnach ein chromfreies Verfahren zur Erzeugung einer farbigen korrosionsschützenden Schicht auf nichtrostendem Stahl, der einen Molybdängehalt von weniger als 1 Gew.-% aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß man die Stahloberflächen mit einer wäßrigen alkalischen Lösung bei Temperaturen zwischen 50°C und 240°C behandelt, die mindestens einen Komplexbildner und mindestens ein Oxidationsmittel in vollentsalztem Wasser enthält und einen pH-Wert zwischen 12 und 14 aufweist.

Die Aufgabe wird also dadurch gelöst, daß man die Oberfläche niedriglegierter Stähle mit einer Komplexbildner- und Oxidationsmittel-haltigen Lösung in vollentsalztem Wasser mit einem pH-Wert von mindestens 12 bei Temperaturen zwischen 50°C und 240°C behandelt. Die Behandlungsdauer richtet sich bei gegebener Behandlungstemperatur nach dem eingesetzten Komplexbildner und nach der erwünschten Schichtdicke der aufzubauenden korrosionsschützenden Oberflächenschicht und liegt zwischen etwa einer und etwa 48 Stunden. Je nach Dicke der korrosionsschützenden Schicht nimmt die Oberfläche eine Färbung von goldgelb über leicht bräunlich, violett, tiefbraun bis schwarz an. Wegen der geringeren apparativen Ansprüche ist eine drucklose Verfahrensführung bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C bevorzugt. Bei Durchführung des Verfahrens in einem Druckreaktor bei Temperaturen zwischen 100 und 240°C unter dem sich jeweils einstellenden Wasserdampfdruck lassen sich die Behandlungszeiten jedoch abkürzen. Das Verfahren ist auf ferritische, martensitische und austenitische Stähle anwendbar.

Die Einstellung des alkalischen pH-Wertes der Behandlungslösung kann mit Alkalimetallhydroxid, mit Ammoniak oder mit organischen Aminen erfolgen. Aus geruchlichen und arbeitsphysiologischen Gründen sind Alkalimetallhydroxide und insbesondere Natriumhydroxid bevorzugt.

Erfindungsgemäß geeignete Komplexbildner sind in großer Anzahl bekannt. Sie können unterschiedlichen chemischen Gruppen angehören. Geeignet sind einzeln oder im Gemisch miteinander:

- a) Hydroxypolycarbonsäuren wie Weinsäure und Zitronensäure,
- b) stickstoffhaltige Mono- oder Polycarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethylendiamintrisessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethyliminodiessigsäure, Nitrilotriessigsäure-3-propionsäure, Isoserindiessigsäure, N,N-Di-( $\beta$ -hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-asparaginsäure oder Nitrilotriessigsäure (NTA),
- c) geminale Diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon und 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon,
- d) Aminophosphonsäuren wie Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) oder Nitrilotri(methylenphosphonsäure) sowie
- e) Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure.

Komplexbildner aus der Gruppe der stickstoffhaltigen Polycarbonsäuren, insbesondere EDTA, sind bevorzugt. Bei den erfindungsgemäß erforderlichen alkalischen pH-Werten der Behandlungslösungen liegen diese Komplexbildner zumindest teilweise als Anionen vor. Es ist unwesentlich, ob sie in Form der Säuren oder in Form von wasserlöslichen Salzen eingebracht werden. Im Falle des Einsatzes als Salze sind Alkali-, Ammonium- oder Alkylammoniumsalze, insbesondere Natriumsalze, bevorzugt.

Geeignete Oxidationsmittel sind Peroxide wie Wasserstoffperoxid und Alkali- oder Erdalkaliperoxide, Wasserstoffperoxid-bildende Salze und Verbindungen wie Percarbonate, insbesondere Natriumpercarbonat, Perborate und Salze von Peroxosäuren wie Peroxomonoschwefelsäure (Carosche Säure) oder Peroxodischwefelsäure. Weiterhin geeignet sind Salze oxidierender Säuren ohne Peroxo-Gruppe wie Chlorate oder Bromate. Die Oxidationsmittel können einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt werden.

Die wirksamen Konzentrationen der Komplexbildner in den Behandlungsbädern liegen im Bereich 0,01 bis 0,075 mol/l. Sie richten sich nach der "Zähigkeit" der chelatisierenden Moleküle. Für sechszählige Komplexbildner-Moleküle wie EDTA liegen die wirksamen Konzentrationen im Bereich 0,01 bis 0,05 mol/l, vorzugsweise 0,02 bis 0,04 mol/l. Für Komplexbildner-Moleküle mit niedrigerer Zähigkeit sind entsprechend höhere Konzentrationen zu wählen. So liegen beispielsweise für die bevorzugt vierzählig koordinierende Nitrilotriessigsäure die wirksamen Konzentrationen im Bereich 0,015 bis 0,075 mol/l, vorzugsweise 0,03 bis 0,06 mol/l. Tetranatrium-EDTA als bevorzugter Komplexbildner ist demnach in Konzentrationen zwischen 0,7 und 1,3 Gew.-% besonders wirksam.

Die Konzentrationen der  $H_2O_2$ -absplattendenden Oxidationsmittel werden so gewählt, daß die rechnerische Gesamtkonzentration von  $H_2O_2$  zwischen 0,05 und 0,5 mol/l, vorzugsweise zwischen 0,08 und 0,15 mol/l liegt. Vorzugsweise verwendet man Natriumperborat, beispielsweise als Natriumperborat-Monohydrat ("Na- $BO_3 \cdot H_2O$ "). Hierbei sind Konzentrationen von etwa 1 bis 5 Gew.-% besonders effektiv. Salze oxidierender Säuren ohne Peroxo-Gruppe, insbesondere Chlorate oder Bromate, werden in Konzentrationen zwischen 0,05 und 0,5 mol/l, vorzugsweise 0,08—0,15 mol/l, eingesetzt. Höhere Konzentrationen sind möglich, bringen aber

keinen weiteren Vorteil.

Die zur pH-Einstellung erforderliche Laugenmenge hängt davon ab, ob die Komplexbildner und/ oder die Oxidationsmittel als Salze oder als freie Säuren eingebracht werden. Sie ist so zu wählen, daß der erfindungsgemäße pH-Bereich von 12 bis 14, vorzugsweise 12,5 bis 13,5, eingestellt wird. Verwendet man beispielsweise eine Lösung in vollentsalztem Wasser, die 1 Gew.-% Tetranatrium-EDTA sowie 1 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat enthält, so beträgt die erforderliche Menge NaOH mindestens 2 Gew.-%. Höhere pH-Werte beschleunigen die Schichtausbildung.

#### Beispiele 1—5, vergl.-Beispiele 1—3

Probableche aus V2A-Stahl (Werkstoffnr. 1.4301) wurden bei einer Temperatur von 80°C für jeweils eine, zehn und 24 Stunden in Probe- und Vergleichslösungen der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung getaucht. Zur Herstellung der Lösungen wurden Komplexbildner und Oxidationsmittel in vollentsalztem Wasser gelöst und durch Zugabe von 50-gew.-%iger Natronlauge der angegebene pH-Wert eingestellt. Nach dem Ende der Behandlungszeit wurden die Bleche mit vollentsalztem Wasser abgespült und mit Preßluft getrocknet. Die Färbung der Bleche, die auf die Ausbildung des Korrosionsschutz-Überzuges hinweist, wurde optisch beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

Zur Prüfung der Korrosionsbeständigkeit der Überzüge und der Vergleichsbleche gemäß Vergleichsbeispielen V1 bis V3 wurden die Bleche in eine wäßrige Lösung von 1 Gew.-% (NH<sub>4</sub>)HF<sub>2</sub> und 3 Gew.-% Citronensäure, pH = 2,5, von Raumtemperatur eingehängt und die Oberfläche nach 6 Stunden begutachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten.

#### Beispiel 6

Probableche aus V2A-Stahl (Werkstoffnr. 1.4301) wurden zusammen mit jeweils 1 l Lösung der Zusammensetzung gemäß Beispiel 2 in einen Nickelautoklaven gegeben. Der Autoklav wurde innerhalb von einer Stunde auf 190°C aufgeheizt (autogener Druck 14—15 bar), für unterschiedliche Zeiten bei dieser Temperatur gehalten und danach innerhalb von 45 Minuten auf ca. 90°C abgekühlt. Die Bleche wurden entnommen, durch Eintauchen in vollentsalztes Wasser gekühlt und gespült, mit Preßluft getrocknet und farblich beurteilt.

Ergebnis:

Haltezeit bei T = 190°C	Farbe
0 Minuten	braun
30 Minuten	dunkelbraun
90 Minuten	schwarz

Tabelle 1

Nr.	Komplexbildner g/l	pH	Oxidationsmittel	g/l	Bleichfarbe nach Behandlungszeit:		
					1h	10h	24h
1	Zitronensäure	13					
2	Na <sub>4</sub> -EDTA	10	Na-Perborat-Monohydrat	10	blank	blank	goldgelb
3	Na <sub>2</sub> -HEDP	22	"	"	gelb	braun	dunkelbraun
4	Na <sub>4</sub> -EDTA	12	"	"	blank	gelb	ocker
5	Na <sub>4</sub> -EDTA	15	Wasserstoffperoxid	4	gelb	dunkelbraun	schwarzbraun
V1	Na <sub>4</sub> -EDTA	12	Na-Percarbonat	30	gelblich	ocker	braun
V2	-	-	-	-	blank	blank	blank
V3	Na <sub>4</sub> -EDTA	12	Na-Perborat-Monohydrat	10	blank	blank	blank
		10	Wasserstoffperoxid	4	blank	blank	blank

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Tabelle 2

	Blech aus Beispiel	Behandlungszeit	Aussehen nach Korrosionstest
5			
	1	1h	rauh, Lochkorrosion
10		10h	matt, angegriffen
		24h	hellgelb blank
	2	1h	hellgelb blank
15		10h	unverändert
		24h	unverändert
20	3	1h	rauh, Lochkorrosion
		10h	hellgelb blank
25		24h	unverändert
	4	1h	unverändert
30		10h	unverändert
		24h	unverändert
35	5	1h	hellgelb matt
		10h	unverändert
		24h	unverändert
40	V1	24h	rauh, Lochkorrosion
45	V2	24h	rauh, Lochkorrosion
	V3	24h	rauh, Lochkorrosion

## Patentansprüche

1. Chromfreies Verfahren zur Erzeugung einer farbigen korrosionsschützenden Schicht auf nichtrostendem Stahl, der einen Molybdängehalt von weniger als 1 Gew.-% aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Stahloberflächen mit einer wäßrigen alkalischen Lösung bei Temperaturen zwischen 50°C und 240°C behandelt, die mindestens einen Komplexbildner und mindestens ein Oxidationsmittel in vollentsalztem Wasser enthält und einen pH-Wert zwischen 12 und 14 aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Einstellung des pH-Wertes von 12 bis 14 Alkalimetallhydroxide und/oder Ammoniak und/oder organische Amine, vorzugsweise Natriumhydroxid, verwendet werden.

3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der pH-Wert der Lösung zwischen 12,5 und 13,5 liegt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komplexbildner ausgewählt sind aus mindestens einer der Gruppen a) Hydroxypolycarbonsäuren, b) stickstoffhaltige Mono- oder Polycarbonsäuren, c) geminale Diphosphonsäuren, d) Aminophosphonsäuren, e) Phosphonopolycarbonsäuren, sowie wasserlöslichen Salzen der Säuren der Gruppen a) bis e).

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Komplexbildner Ethylendiamintetraessigsäure oder deren wasserlösliche Salze eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Komplexbildner insgesamt zwischen 0,01 und 0,075 mol/l beträgt und für sechszählige Komplexbildner Konzentrationen zwischen 0,01 und 0,05 mol/l, insbesondere 0,02—0,04 mol/l, für vierzählige Komplexbildner Konzentrationen zwischen 0,015 und 0,075, insbesondere zwischen 0,03 und 0,06 mol/l bevorzugt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner Tetranatrium-EDTA in Konzentrationen zwischen 0,7 und 1,3 Gew.-% eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus einer oder mehreren der Gruppen: a) Peroxide, insbesondere Wasserstoffperoxid und Alkali- oder Erdalkaliperoxide, b) Wasserstoffperoxid-bildende Salze und Verbindungen, insbesondere Percarbonate, Perborate und Salze von Peroxosäuren, insbesondere Peroxomonoschwefelsäure (Carosche Säure) oder Peroxodischwefelsäure, c) Salze oxidierender Säuren ohne Peroxo-Gruppe, insbesondere Chlorate oder Bromate.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß Oxidationsmittel aus der Gruppe a) oder b) in einer Konzentration eingesetzt werden, die einer rechnerischen Gesamtkonzentration von  $H_2O_2$  zwischen 0,05 und 0,5 mol/l, vorzugsweise zwischen 0,08 und 0,15 mol/l entspricht und daß bei Verwendung eines oder mehrerer Oxidationsmittel aus der Gruppe c) deren Gesamtkonzentration zwischen 0,05 und 0,5 mol/l, vorzugsweise zwischen 0,08 und 0,15 mol/l liegt.

10. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel Natriumperborat eingesetzt wird.

11. Verfahren nach einem der mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Lösung zwischen 50 und 100°C beträgt.

100